

Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005

528, 632

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/029154 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/02, C08K 3/22, 3/26, 5/1515, 5/3492, 5/523  
市港区大江町 9-1 東レ東和寮 Aichi (JP). 熊木 治郎  
(KUMAKI,Jiro) [JP/JP]; 〒458-0031 愛知県 名古屋市  
緑区旭出 2 丁目 1501-2 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/009852

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大  
津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・  
イ・滋賀支所内 Shiga (JP).

(22) 国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式  
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666  
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石井 博光  
(ISHII,Hiromitsu) [JP/JP]; 〒463-0072 愛知県 名古  
屋市 守山区金屋 2 丁目 181 Aichi (JP). 長尾 孝  
(NAGAO,Takashi) [JP/JP]; 〒455-0024 愛知県 名古屋

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDINGS

(54) 発明の名称: 難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: A flame-retardant polybutylene terephthalate resin composition which comprises (A) 20 to 70 wt% of a polybutylene terephthalate resin or a mixture thereof with a polyethylene terephthalate resin, (B) 1 to 20 wt% of a vinyl resin, (C) 1 to 20 wt% of a phosphoric ester, (D) 1 to 30 wt% of a salt of a triazine compound with cyanuric or isocyanuric acid, and (E) 0.1 to 5 wt% of an alkaline earth metal compound and moldings of the composition have high flame retardance and tracking resistance and little cause lowering in hydrolytic resistance due to a phosphoric ester or corrosion of metal, thus being suitable for mechanical parts, electrical and electronic components, or automobile parts.

(57) 要約:

(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂  
とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物 20 ~ 70 重量%、(B) ビニル系樹  
脂 1 ~ 20 重量%、(C) 磷酸エステル 1 ~ 20 重量%、(D) トリアジン系化合  
物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩 1 ~ 30 重量%、および (E)  
アルカリ土類金属化合物 0.1 ~ 5 重量% を配合してなる難燃性ポリブチレンテ  
レフタレート樹脂組成物及びその成形品は高度な難燃性と耐トラッキング性を有  
し、磷酸エステルによる加水分解性の低下と金属汚染が生じ難いので、機械部品、  
電気・電子部品、自動車用部品に適している。

WO 2004/029154 A1

1  
明 細 書

## 難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品

## 技術分野

本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂に非ハロゲン系難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物および成形品に関する。更に詳しくは、高度な難燃性、加水分解性、および耐トラッキング性を有し、磷酸エステルによる金属汚染が生じ難い機械機構部品、電気・電子部品または自動車部品に好適な非ハロゲン系難燃剤を用いた難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品に関する。

## 技術背景

ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）は、その優れた射出成形性や機械物性などの諸特性を生かし、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品などの幅広い分野に利用されている。

PBTは本質的に可燃性であるため、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品などの工業用材料として使用するには一般的の化学的、物理的諸特性のバランス以外に火炎に対する安全性、すなわち難燃性が要求され、UL-94規格のV-0を示す高度な難燃性が必要とされる場合が多い。

PBTに難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的である。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多い傾向があった。

また、環境意識の高まりから、ハロゲン系難燃材料の環境に及ぼす影響を懸念する動きがある。

そこで、近年これらハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。

これまで、ハロゲン系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加することが広く知られているが、充分な難燃性を得るために、上記水和金属化合物

を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

一方、このような水和金属化合物を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法として赤リンを添加することが、特開昭51-150553号公報、特開昭58-108248号公報、特開昭59-81351号公報、特開平5-78560号公報、特開平5-287119号公報、特開平5-295164号公報、特開平5-320486号公報、特開平5-339417号公報等に開示されている。

これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、特有の着色があり製品の色調が制限されることから用途が制限されるという課題を有していた。

また、特開平3-281652号公報、特開平5-70671号公報、特開平7-233311号公報、特開平8-73713号公報、および特開平10-120881号公報には、芳香族磷酸エステルとメラミンシアヌレートを配合することが開示されている。

これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、芳香族磷酸エステルが成形品表面にしみでるブリードアウトが生じたり金属汚染を引き起こす問題点を有していた。

また、特開平10-77396号公報、特開平10-147699号公報、特開平10-182955号公報、特開平10-182956号公報、および特開2000-26710号公報には、PBT、ポリフェニレンエーテルなどの樹脂、および磷酸エステルを配合する組成物に対し、スチレン系樹脂を配合することが開示されている。

これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、ポリフェニレンエーテルなどの樹脂を配合することにより機械強度の低下、射出成形時の流動性低下、成形品が黄色に着色すること、耐加水分解性、金属汚染性に劣り用途が制限されるなどの問題点を有していた。

また、特開平2000-212412号公報には、ポリエステル、磷酸エステルを含む有機リン系難燃剤、およびガラス繊維、ビニル系樹脂を配合することが開示されている。

これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、有機リン系難燃剤による加水分解性の低下と金属汚染性の課題を有していた。

また、特開平2001-49096号公報には、ポリエステル系樹脂およびスチレン系樹脂を含む樹脂成分に磷酸エステルを含むリン含有化合物と特定の芳香族樹脂、芳香族ナイロン、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエポキシ樹脂、およびポリフェニレンエーテル樹脂で構成される難燃剤を配合することが開示されている。

前記のポリエステル系樹脂およびスチレン系樹脂を含む樹脂成分は、ソリなどの成形性改良に有用な樹脂成分であり、また、前記の難燃剤はハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃剤ではあるが、リン含有化合物による加水分解性の低下と金属汚染性の課題に対する効果は有していなかった。

前記から、PBTを非ハロゲン系難燃剤で難燃化する方法として、磷酸エステルなどの有機リン系難燃剤は有用な難燃剤であるが、磷酸エステルによる加水分解性の低下と金属汚染を招かない難燃性PBT樹脂組成物が望まれていた。

特に、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランジスタ、複写機やプリンターの定着機用成形品は、難燃性、加水分解性、および金属汚染に対し、優れた性能を有することが求められることが多い。

また、成形品などに電圧がかかると成形品の炭化が進み発火に至る現象をトラッキングというが、PBTにおいても高電圧化で用いられる成形品が多く、例えば、前記のブレーカー、電磁開閉器、および複写機やプリンターの定着機用成形品などは、優れた難燃性と相対トラッキング指数が400V以上好ましくは600V以上有する成形品が望まれている。

本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂に非ハロゲン系難燃剤を配合し、高度な難燃性と耐トラッキング性を有し、磷酸エステルによる加水分解性の低下と金属汚染が生じ難い、信頼性の高い難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品を得ることを課題とする。

## 発明の開示

本発明は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂、またはポリブチレンテレフ

タレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物20～70重量%、  
(B) ビニル系樹脂1～20重量%、(C) 磷酸エステル1～20重量%、(D)  
トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩1～30重量%、  
(E) アルカリ土類金属化合物0.1～5重量%を配合してなる難燃性ポリブ  
チレンテレフタレート樹脂組成物；および前記の難燃性ポリブチレンテレフタレ  
ート樹脂組成物からなる機械機構部品、電気電子部品または自動車部品に用いら  
れる成形品を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体との重縮合反応によって得られる重合体であるが、この他に酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、シュウ酸などを、グリコール成分として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなど、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを20モル%以下共重合することもできる。これら重合体あるいは共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)などが挙げられ、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。なお、ここで「/」は、共重合を意味する。

また、重合体あるいは共重合体は、0-クロロフェノール溶媒を用いて25℃で測定した固有粘度が0.36～1.60、特に0.42～1.25の範囲にあるものが得られる組成物の衝撃強度、成形性の点から好適である。また、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂は固有粘度の異なるポリブチレンテレフタレート

樹脂を併用しても良く、固有粘度が0.36～1.60の範囲にあるポリブチレンテレフタレート樹脂を用いることが好ましい。

さらに、これらポリブチレンテレフタレート樹脂は、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めたCOOH末端基量が1～50eq/t（ポリマー1トン当りの末端基量）の範囲にあるものが耐久性の点から好ましく使用できる。特にCOOH末端基が45eq/t以下のもの、さらには好ましくは30eq/t以下、さらに好ましくは20eq/t以下のものが、耐加水分解性に優れるため好ましく使用できる。

また、本発明の（A）成分のポリブチレンテレフタレート樹脂成分とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物のポリエチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸を酸成分に、エチレングリコールをグリコール成分に用いて重縮合した主鎖にエステル結合を有する高分子量の熱可塑性ポリエステル樹脂を指すが、この他に酸成分として、イソフタル酸、アジピン酸、シュウ酸などを、グリコール成分として、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなど、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを20モル%以下共重合することもできる。また、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、o-クロロフェノール溶媒を用いて25℃で測定した固有粘度が0.36～1.60、特に0.45～1.15の範囲にあるものが得られる組成物の衝撃強度、成形性の点から好適である。

また、（A）成分を形成するポリブチレンテレフタレート樹脂との混合割合は、難燃性と結晶性の点から、ポリブチレンテレフタレート樹脂が5～95重量%、ポリエチレンテレフタレート樹脂が95～5重量%であり、より好ましくはポリブチレンテレフタレート樹脂が25～75重量%、ポリエチレンテレフタレート樹脂が75～25重量%である。

また、（A）成分を形成するポリブチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物の配合量は、

20～70重量%であり、より好ましくは20～65重量%、とくに好ましくは25～60重量%である。

また、(A)成分に対し、ポリアリレート樹脂、全芳香族液晶ポリエステル、半芳香族液晶ポリエステルおよびポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂を1種以上配合してもよく、配合量は本発明の効果が大きく低下しない範囲の量である。

本発明における(B)ビニル系樹脂としては、限定されるものではないが、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、およびマレイミド系単量体から選択される1種以上の単量体を重合してなる樹脂、あるいは、ポリブタジエン系ゴムなどのゴム系成分にこれら単量体をグラフト重合したもの、あるいは、共重合したものなどが挙げられる(以下これらを「(共)重合体」と総称することがある)。

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、および、ジビニルベンゼンなどが挙げられ、シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、およびメタクリロニトリルなどが挙げられ、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、およびアクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、およびその誘導体などのN-置換マレイミドなどが挙げられる。また、上記のビニル系樹脂と共重合が可能な下記の成分とのビニル系樹脂も本発明に含まれる。かかる共重合が可能な成分の具体例としては、ジエン化合物、マレイン酸ジアルキルエステル、アリルアルキルエーテル、不飽和アミノ化合物、およびビニルアルキルエーテルなどが挙げられる。

(B)ビニル系樹脂の好ましい(共)重合体の例としては、ポリメタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸メチル/アクリロニトリル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/スチレン樹脂(AS樹脂)、スチレン/ブタジエン樹脂、スチレン/N-フェニルマレイミド樹脂、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニ

ルマレイミド樹脂などのビニル系（共）重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン樹脂（A B S樹脂）、アクリロニトリル／ブタジエン／メタクリル酸メチル／スチレン樹脂（M A B S樹脂）、ハイインパクト－ポリスチレン樹脂等のゴム質重合体で変性されたスチレン系樹脂、およびブロック共重合体としてスチレン／ブタジエン／スチレン樹脂、スチレン／イソプレン／スチレン樹脂、スチレン／エチレン／ブタジエン／スチレン樹脂などが挙げられ、とくに、ポリスチレン樹脂およびアクリロニトリル／スチレン樹脂が好ましく、さらには、アクリロニトリルとスチレンを共重合せしめてなる共重合体であるアクリロニトリル／スチレン共重合体がより好ましい（／は共重合を示す）。

また、アクリロニトリル／スチレン共重合体としては、アクリロニトリルを10 w t %以上50 w t %未満含有するアクリロニトリル／スチレン共重合体が特に好ましい。さらに好ましくはアクリロニトリルの含量が20 w t %以上、40 w t %未満である。アクリロニトリルの含量が適切な範囲にある場合に、アルカリ金属化合物と併用して、特に加水分解性の向上、金属汚染性の改良効果が大きくなる。

また、アクリロニトリルを10 w t %以上50 w t %未満含有するアクリロニトリル／スチレン共重合体には、共重合可能なその他の単量体を本発明の効果を損なわない範囲の共重合しても良い。共重合可能な単量体としては、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、マレイミド系単量体等が挙げられ、具体的には前出の化合物が挙げられる。

また、ビニル系樹脂としては、上記の（共）重合体においてさらに不飽和モノカルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合されたビニル系共重合体であっても良い。なかでも不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合されたビニル系共重合体であることが好ましい。

かかるエポキシ基含有ビニル系単量体は、一分子中にラジカル重合可能なビニル基とエポキシ基の両者を共有する化合物であり、具体例としてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどの不飽和有機酸のグリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル

などのグリシジルエーテル類および2-メチルグリシジルメタクリレートなどの上記の誘導体類が挙げられ、なかでもアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルが好ましく使用できる。またこれらは単独ないし2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、不飽和酸無水物類は、一分子中にラジカル重合可能なビニル基と酸無水物の両者を共有する化合物であり、具体例としては無水マレイン酸等が好ましく挙げられる。

そして上記不飽和モノカルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合したビニル系共重合体を製造する方法としては、通常公知の方法が採用できるが、特に芳香族ビニル単量体（好ましくはスチレン）、もしくは芳香族ビニル単量体（好ましくはスチレン）およびこれと共に重合可能な他の単量体と、不飽和モノカルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体とを共重合する方法、前記（共）重合体に、不飽和モノカルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合する方法が挙げられる。かかる共重合、グラフト重合も公知の方法により行うことができる。

不飽和モノカルボン酸類、不飽和ジカルボン酸類、不飽和酸無水物あるいはエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合する際の使用量は、（A）成分とビニル系樹脂の相溶性を向上させるのに有効であれば特に限定されるものではないが、ビニル系樹脂に対して0.05重量%以上であることが好ましい。多量に共重合すると流動性低下やゲル化の傾向があり、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

また、前述の（共）重合体に過酸化物類、過ギ酸、過酢酸、および過安息香酸などのエポキシ化剤でエポキシ変性したビニル系（共）重合体であっても良い。この場合、エポキシ変性を有効に行わせるためにビニル系樹脂にはジエン系のモノマーがランダム共重合もしくはブロック共重合されていることが好ましい。ジエン系のモノマーの例としては、ブタジエン、イソプレン等が好ましく用いられ

る。これらのエポキシ変性ビニル系樹脂の好適な製造法の例は、特開平6-256417、特開平6-220124等に示されている。好ましいビニル系樹脂としては、スチレン/ブタジエン樹脂等の共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/メタクリル酸メチル/スチレン樹脂(MABS樹脂)等のABS系樹脂、スチレン/ブタジエン/スチレン樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、スチレン/イソブレン/スチレン樹脂、スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレン樹脂等のブロック共重合体などが挙げられる。この中でスチレン/ブタジエン/スチレン樹脂、スチレン/イソブレン/スチレン樹脂、スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレン樹脂などのブロック共重合体が好ましく用いられる。

またエポキシ化剤を用いるエポキシ基導入法における、ビニル系樹脂へのエポキシ基導入量は、(A)成分とビニル系樹脂の相溶性を向上させるのに有効であれば特に限定されるものではないが、エポキシ当量が100g/当量以上10000g/当量以下が好ましく、さらに好ましくは200以上5000g/当量以下であり、さらに好ましくは特に250以上3000g/当量以下である。これらの樹脂のエポキシ当量は特開平6-256417に記載の方法で測定できる。

本発明で用いるビニル系樹脂としては、エポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合されたビニル系樹脂およびエポキシ化剤でエポキシ変性したスチレン/ブタジエン/スチレン樹脂、スチレン/イソブレン/スチレン樹脂、スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレン樹脂などのブロック共重合体が(A)成分との相溶性が良く好ましく用いられる。さらには、グリシジルメタクリレートをグラフト重合もしくは共重合したビニル系樹脂がより好ましく用いられる。なかでもグリシジルメタクリレートを共重合したものが好ましく、特にスチレン、アクリロニトリルおよびグリシジルメタクリレートを共重合した共重合体が好ましい。かかるスチレン、アクリロニトリルおよびグリシジルメタクリレートを共重合した共重合体におけるグリシジルメタクリレートの好ましい共重合量は、(A)成分との相溶性を向上させるのに有効な量が好ましく、共重合体に対して0.1重量%以上であることが好ましい。多量に共重合すると流動性低下やゲル化の問題があり、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%

以下、さらに好ましくは5重量%以下である。また、スチレンとアクリロニトリルの共重合量に特に制限はないが、スチレンとアクリロニトリルの合計に対してアクリロニトリル10重量%以上、50重量%未満、さらに好ましくは20重量%以上、40重量%未満である。

また、(B) ビニル系樹脂の好ましいものとして最内層(コア層)とそれを覆う外層(シェル層)からなる多層構造体であり、その外層(シェル層)がビニル系樹脂で構成されている多層構造体が挙げられる。本多層構造体は、最内層(コア層)とそれを覆う1種以上の外層(シェル層)から形成され、(B) ビニル系樹脂が外層(シェル層)の1種として構成され、また、隣接し合った層が異種の重合体から構成される、いわゆるコアシェル型と呼ばれる構造を有する重合体である。

多層構造体を構成する層の数は、特に限定されるものではなく、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよい。

また、多層構造体としては、内部に少なくとも1層以上のゴム層を有する多層構造体であることが好ましい。

多層構造体において、ゴム層の種類は、特に限定されるものではなく、ゴム弾性を有する重合体成分から構成されるものであればよい。例えば、アクリル成分、シリコーン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分またはエチレンプロピレン成分などを重合させたものから構成されるゴムが挙げられる。好ましいゴムとしては、例えば、アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分、ジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコーン成分、スチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分、アクリロニトリル単位やメタクリロニトリル単位などのニトリル成分およびブタンジエン単位やイソブレン単位などの共役ジエン成分を重合させたものから構成されるゴムである。また、これらの成分を2種以上組み合わせて共重合させたものから構成されるゴムも好ましく、例えば、①アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコーン成分を共重合した成分から構成されるゴム、②アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびスチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分を共重合

した成分から構成されるゴム、③アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびブタンジエン単位やイソプレン単位などの共役ジエン成分を共重合した成分から構成されるゴム、および④アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコーン成分およびスチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分を共重合した成分から構成されるゴムなどが挙げられる。また、これらの成分の他に、ジビニルベンゼン単位、アリルアクリレート単位およびブチレングリコールジアクリレート単位などの架橋性成分を共重合し架橋させたゴムも好ましい。

多層構造体において、コア層はビニル系樹脂で構成されるものであり、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分であることが好ましい。コア層を構成するビニル系樹脂としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、不飽和グリシジル基含有単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、脂肪族ビニル系単位、芳香族ビニル系単位、シアン化ビニル系単位、マレイミド系単位、不飽和ジカルボン酸系単位およびその他のビニル系単位などから選ばれる少なくともビニル系樹脂を1種以上の単位を含有する重合体が挙げられ、中でも、脂肪族ビニル系単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、不飽和グリシジル基含有単位および不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体が好ましい。

上記不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく使用される。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、アクリル酸アミノエチル、

アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどが挙げられ、(メタ)アクリル酸メチルが好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

また、上記の不飽和グリシジル基含有単位としては、特に限定されるものではなく、(メタ)アクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、イタコン酸ジグリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン-4-グリシジルエーテルおよび4-グリシジルスチレンなどが挙げられ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点から、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

また、上記の不飽和ジカルボン酸無水物系単位としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸などが挙げられ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点から、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

また、上記芳香族ビニル系単位としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、および4-(フェニルブチル)スチレンなどを、上記シアン化ビニル系単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどを、上記マレイミド系単位としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどを、上記不飽和ジカルボン酸系単位としては、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸およびフタル酸などを、上記その他のビニル系単位としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、

2-アクリルオキサゾリンおよび2-スチリルオキサゾリンなどを、それぞれ挙げることができ、これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができ、芳香族ビニル系単位とシアン化ビニル系単位からなるアクリロニトリル/ステレン共重合体が好ましく用いられる。

また、多層構造体の好ましい例としては、コア層がジメチルシロキサン/アクリル酸ブチル重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体またはアクリロニトリル/ステレン共重合体であるもの、コア層がブタンジエン/ステレン重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体またはアクリロニトリル/ステレン共重合体であるもの、およびコア層がアクリル酸ブチル重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体またはアクリロニトリル/ステレン共重合体であるものなどが挙げられる。さらに、ゴム層または最外層のいずれか一つもしくは両方の層がメタクリル酸グリシジル単位を含有する重合体であることがより好ましい。

また、多層構造体の粒子径については、特に限定されるものではないが、0.01  $\mu\text{m}$ 以上、1000  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに、0.02  $\mu\text{m}$ 以上、100  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、特に0.05  $\mu\text{m}$ 以上、10  $\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

また、多層構造体において、コアとシェルの重量比は、特に限定されるものではないが、多層構造重合体全体に対して、コア層が10重量%以上、90重量%以下であることが好ましく、さらに、30重量%以上、80重量%以下であることがより好ましい。

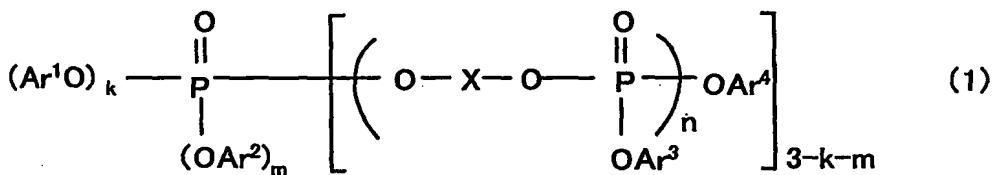
また、多層構造体としては、前記した条件を満たす市販品を用いてもよく、また公知の方法により作製して用いることもできる。

また、多層構造体の市販品としては、例えば、三菱レイヨン社製“メタブレン”、鐘淵化学工業社製“カネエース”、呉羽化学工業社製“パラロイド”、ロームアンドハース社製“アクリロイド”、武田薬品工業社製“スタフィロイド”およびクラレ社製“パラペットSA”などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

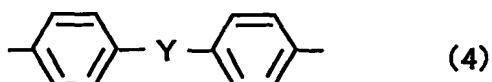
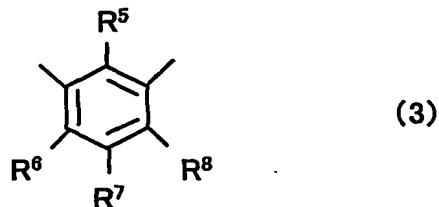
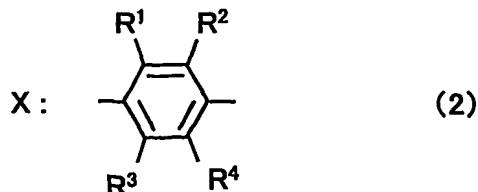
また、(B)ビニル系樹脂の配合量は、得られる難燃性樹脂組成物の他の成分との併用による加水分解性の向上効果、接点汚染性の改良効果、難燃性の点から1

～20重量%、より好ましくは2～18重量%、とくに好ましくは2～15重量%である。

本発明における(C) 磷酸エステルとしては、限定されるものではないが、一般に市販されているものや合成したリン酸エステルが使用できる。具体例としては、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス・イソプロピルビフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、オルトフェニルフェノール系磷酸エステル、ペンタエリスリトール系リン酸エステル、ネオペチルグリコール系リン酸エステル、置換ネオペチルグリコールホスホネート、含窒素系リン酸エステル、および下記(1)式の芳香族磷酸エステルなどが挙げられ、とくに下記(1)式の芳香族磷酸エステルが好ましく用いられる。



(上式において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は、同一または相異なる、ハロゲンを含有しない芳香族基を表す。また、Xは下記の(2)～(4)式から選択される構造を示し、下記(2)～(4)式中、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^8$ は同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、Yは直接結合、O、S、 $\text{SO}_2$ 、C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CHPh}$ を表し、Phはフェニル基を表す。また、(1)式のnは0以上の整数である。また、(1)式のk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつ( $k+m$ )は0以上2以下の整数である。)なお、かかる芳香族磷酸エステルは、異なるnや、異なる構造を有する芳香族磷酸エステルの混合物であってもよい。



さらに詳しくは、前記式(1)の式中nは0以上の整数であり、上限は難燃性の点から40以下が好ましい。好ましくは0～10、特に好ましくは0～5である。

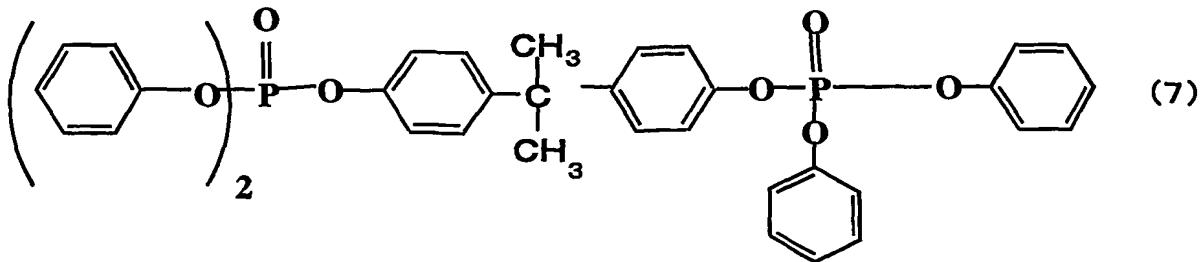
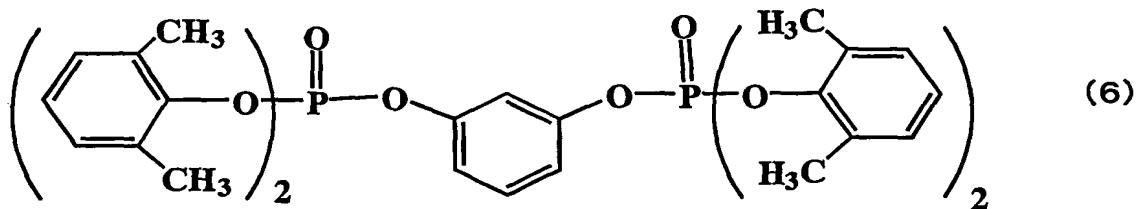
またk、mは、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは、0以上2以下の整数であるが、好ましくはk、mはそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくはk、mはそれぞれ1である。

また前記式(2)～(4)の式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-イソブチル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、2-イソブチル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、3-イソブチル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、ネオイソブチル、ネオペンチル、tert-ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

またAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>は同一または相異なる、ハロゲンを含有しな

い芳香族基を表す。かかる芳香族基としては、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、インデン骨格、アントラセン骨格を有する芳香族基が挙げられ、なかでもベンゼン骨格、あるいはナフタレン骨格を有するものが好ましい。これらはハロゲンを含有しない有機残基（好ましくは炭素数1～8の有機残基）で置換されていてもよく、置換基の数にも特に制限はないが、1～3個であることが好ましい。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などの芳香族基が挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

なかでも下記化合物(6)、(7)が好ましく、特に(6)化合物が好ましい。



市販の磷酸エステルとしては、大八化学社製PX-200、PX-201、PX-130、CR-733S、TPP、CR-741、CR747、TCP、TXP、CDPから選ばれる1種または2種以上が使用することができ、好ましくはPX-200、TPP、CR-733S、CR-741、CR747から選ばれる1種または2種以上、特に好ましくはPX-200、CR-733S、CR-741を使用することができるが、この中でPX-200は、ビニル系樹脂、アルカリ土類金属化合物と併用した場合に、特に耐加水分解性、接点汚染性の向上効果が大きいため最も好ましい。

また、(C) 磷酸エステルの添加量は、難燃性、加水分解性、および金属汚染の点から、1～20重量%、好ましくは2～18重量%、より好ましくは3～15重量%である。

本発明における(D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩としては、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物が好ましく、通常は1対1(モル比)、場合により1対2(モル比)の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。また、(D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、とくにメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、モノ(ヒドロキシメチル)メラミン、ジ(ヒドロキシメチル)メラミン、トリ(ヒドロキシメチル)メラミンの塩が好ましく、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましく、公知の方法で製造されるが、例えば、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥後に一般には粉末状で得られる。また、上記の塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、樹脂に配合される前の塩の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や耐湿熱特性、滞留安定性、表面性の点から100～0.01μmが好ましく、更に好ましくは80～1μmである。また、上記の塩の分散性が悪い場合には、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどの分散剤や公知の表面処理剤などを併用してもかまわない。

また、(D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩の配合量は、難燃性と機械特性の点から、1～30重量%、好ましくは2～25重量%部、特に好ましくは3～20重量%である。

本発明で用いる(E) アルカリ土類金属化合物におけるアルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、およびバリウムなどが好ましく挙げられる。また、アルカリ土類金属化合物としては、これらアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、乳酸塩、オレ

イン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびモンタン酸などの有機酸塩が好ましい。具体例としては水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、乳酸マグネシウム、乳酸カルシウム、乳酸バリウム、さらにはオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびモンタン酸などの有機酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、およびバリウム塩などが挙げられる。この中で、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩が好ましく用いられ、特に、水酸化マグネシウムおよび炭酸カルシウムが好ましく用いられ、より好ましくは炭酸カルシウムが用いられる。かかるアルカリ土類金属は1種または2種以上で用いることができる。また、上記の炭酸カルシウムは製造方法により、コロライド炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、湿式粉碎微粉重質炭酸カルシウム、湿式重質炭酸カルシウム（白亜）などが知られており、いずれも本発明に包含される。

これらのアルカリ土類金属化合物は、シランカップリング剤、有機物および無機物などの一種以上の表面処理剤で処理されていても良く、形状は粉末状、板状あるいは繊維状であっても構わないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末状で用いることが分散性などから好ましい。さらに粒径が細かいと耐加水分解の向上効果が大きく好ましい。

(E) アルカリ土類金属化合物を添加することにより、(B) ビニル系樹脂との併用で加水分解特性を著しく向上させることができる。非ハロゲン難燃剤として有効な燐酸エステル系化合物は燐酸エステル結合が加水分解され易いため、耐加水分解性に劣るという欠点を有している。本発明では、ビニル系樹脂と本アルカリ土類金属化合物を併用して用いることで極めて高い耐加水分解性向上と金属汚染性の改良効果が得られる。燐酸エステルと親和性の高いビニル化合物の添加で燐酸エステルの溶出が防止されること、アルカリ土類金属による酸トラップにより極めて高い効果が得られているものと推定される。

一般に、ポリエステルの加水分解は酸や、アルカリが触媒となって加速される

ことが知られている。アルカリ金属化合物は、アルカリ性を有する場合が多く通常はポリエステルの加水分解を促進するため、その添加は好ましくない。従って本発明のアルカリ土類金属化合物は、中性状態では水に難溶性であり、磷酸エステルが分解して系が酸性になった場合に酸性環境化で溶解し中和作用を示すものが好ましく用いられる。中性状態の溶解度は、例えば化学便覧、丸善株式会社発行（1966年）等の各種便覧に記載されており、水への溶解度が1 g / 100 g水以下が好ましく、さらに好ましくは $10^{-1}$  g / 100 g水、特に好ましくは $10^{-2}$  g / 100 g水である。ちなみに最も好ましく用いられる炭酸カルシウムの水に対する溶解度は $5.2 \times 10^{-3}$  g / 100 g水である。

また（E）アルカリ土類金属化合物の配合量は、機械特性と耐加水分解性の点から、0.1～5重量%、好ましくは0.2～4重量%、更に好ましくは0.3～3重量%である。

また、（E）アルカリ土類金属化合物の配合量は、（C）磷酸エステルと（E）アルカリ土類金属化合物の配合比率が下記（5）式であることが、とくに好ましい。

$$\frac{W_p}{M} \times N_p \times 0.03 \leq \frac{W_a}{M_a} \times 2 \leq \frac{W_p}{M} \times N_p \times 0.6 \quad (5)$$

（上式において、W<sub>p</sub>は（C）磷酸エステルの配合量（重量%）、Mは（C）磷酸エステルの分子量、N<sub>p</sub>は（C）の磷酸エステルの磷酸エステル結合数、W<sub>a</sub>は（E）アルカリ土類金属化合物の配合量（重量%）、M<sub>a</sub>は（E）アルカリ土類金属化合物の分子量、式中の2はアルカリ土類金属の価数を示している。）

この式は、アルカリ金属化合物の添加量が、磷酸エステルの添加量に対して実験的に確かめた特定量にあることが耐加水分解性、金属汚染性を向上するために好ましいことを示したものである。アルカリ土類金属化合物の添加量がこの範囲より少ない場合には、改良効果が小さく、添加量が多い場合は、かえって耐加水分解性、金属汚染性を低下させるため好ましくない。

本発明においては、さらに（F）エポキシ化合物を配合することができる。かかるエポキシ化合物としては、グリシジルエステル化合物、グリシジルエーテル

化合物、およびグリシジルエステルエーテル化合物が挙げられ、これらは一種以上で用いることができる。

また、PBTの耐加水分解性に優れた改善効果を発現するには、エポキシ当量500未満のエポキシ化合物が好ましく、さらにはエポキシ当量400未満のエポキシ化合物が特に好ましい。ここで、エポキシ当量とは、1グラム当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物のグラム数が500未満のエポキシ化合物であり、エポキシ当量は、エポキシ化合物をピリジンに溶解し、0.05N塩酸を加え45°Cで加熱後、指示薬にチモールブルーとクレゾールレツドの混合液を用い、0.05N苛性ソーダで逆滴定する方法により求めることができる。

また、上記のエポキシ化合物としては、単官能のグリシジルエステル化合物とグリシジルエーテル化合物を併用したエポキシ化合物あるいは単官能のグリシジルエステル化合物が好ましく用いられ、とくに、得られる組成物の粘度安定性と耐加水分解性のバランスから単官能のグリシジルエステル化合物がより好ましい。

また、前記のグリシジルエステル化合物としては、限定されるものではないが、具体例として、安息香酸グリシジルエステル、tBu-安息香酸グリシジルエステル、P-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、ペラルゴン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ベヘン酸グリシジルエステル、バーサティク酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレイン酸グリシジルエステル、ベヘノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ビ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグ

リシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

また、前記のグリシジルエーテル化合物としては、限定されるものではないが、具体例として、フェニルグリシジルエーテル、o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、1, 4-ビス(β, γ-エポキシプロポキシ)ブタン、1, 6-ビス(β, γ-エポキシプロポキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(β, γ-エポキシプロポキシ)ベンゼン、1-(β, γ-エポキシプロポキシ)-2-エトキシエタン、1-(β, γ-エポキシプロポキシ)-2-ベンジルオキシエタン、2, 2-ビス-[o-(β, γ-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパンおよびビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのその他のビスフェノールとエピクロルヒドリンの反応で得られるジグリシジルエーテルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

また、(F)エポキシ化合物の配合量は機械特性と耐加水分解性の面から0. 05～5重量%が好ましく、特に好ましくは0. 1～4重量%である。

本発明においては、(A)成分の機械強度を向上させるために、繊維強化材を配合することが可能である。かかる繊維強化材としては、ガラス繊維、アラミド繊維、および炭素繊維などが挙げられる。上記のガラス繊維としては、通常のポリブチレンテレフタレート樹脂の強化材に使用されるチョップドストランドタイプやローピングタイプのガラス繊維でありアミノシラン化合物やエポキシシラン化合物などのシランカップリング剤および/またはウレタン、酢酸ビニル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラック系エポキシ化合物などの一種以上のエポキシ化合物などを含有した集束剤で処理されたガラス繊維が好ましく用いられる。また、上記のシランカップリング剤および/または集束剤はエマルジョン液で使用されていても良い。

また、繊維強化材を配合する場合の配合量は、成形時の流動性と成形機や金型の耐久性の点から、1～45重量%が好ましく、特に好ましくは5～40重量%である。

また、本発明においてはさらに繊維強化材以外の無機充填剤を配合することが

でき、本発明組成物の結晶化特性、耐アーク性、異方性、機械強度、難燃性あるいは熱変形温度などの一部を改良するものであり、かかる纖維強化材以外の無機充填剤としては、限定されるものではないが針状、粒状、粉末状および層状の無機充填剤が挙げられ、具体例としては、ガラスビーズ、ミルドファイバー、ガラスフレーク、チタン酸カリウム、硫酸カルシウム、ワラステナイト、シリカ、カオリン、タルク、スメクタイト系粘土鉱物（モンモリロナイト、ヘクトライト）、バーミキュライト、マイカ、フッ素テニオライト、磷酸ジルコニアム、磷酸チタニウム、およびドロマイトなどが挙げられ、一種以上で用いられる。また、上記の纖維強化材以外の無機充填剤には、カップリング剤処理、エポキシ化合物、あるいはイオン化処理などの表面処理が行われていても良い。また、粒状、粉末状および層状の無機充填剤の平均粒径は衝撃強度の点から0.1～20μmであることが好ましく、特に0.2～10μmであることが好ましい。また、纖維強化材以外の無機充填剤の配合量は、成形時の流動性と成形機や金型の耐久性の点から纖維強化剤の配合量と合わせて1～45重量%を越えない量が好ましい。

本発明においては、さらにフッ素系化合物を配合することにより、燃焼時の難燃性樹脂組成物が溶融落下することを抑制し、さらに難燃性を向上させることができる。上記のフッ素系化合物とは、物質分子中にフッ素を含有する化合物であり、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、（テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン/エチレン）共重合体、（ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、（ビニリデンフルオライド/エチレン）共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン/エチレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン/エチレン）共重合体が好ましい。また、フッ素系化合物を配合する場合の配合量は、難燃性と機械特性の点から、0.

0.2～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、更に好ましくは0.2～2重量%である。

本発明においては、さらにポリカーボネート樹脂を配合することにより、さらに難燃性を向上させることができる。上記のポリカーボネート樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とホスゲン、または炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる芳香族ホモまたはコポリカーボネートが挙げられる。該芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂は、重量平均分子量が、10,000～1100,000の範囲のものであり、ガラス転移温度が約150℃、重量平均分子量が10,000～1,000,000の範囲であれば、重量平均分子量の異なるポリカーボネート樹脂を併用しても良い。重量平均分子量60,000～1,100,000の範囲のポリカーボネート樹脂がとくに好ましく用いられる。重量平均分子量とは、溶媒にテトラヒドロフランを用い、ゲル透過クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定して得られるものであり、重量平均分子量が10,000以下では、本発明の優れた機械特性が損なわれるため好ましくなく、重量平均分子量が110,000以上では、成形時の流動性が損なわれるため好ましくない。

また、300℃の温度で荷重1.2kgの条件でASTM D1238に準じてメルトインデキサーで測定した溶融粘度指数（メルトフローインデックス）が1～100g/10分の範囲のものであり、とくに機械特性の点から1～15g/10分のポリカーボネート樹脂が好ましく用いられる。

また、前記の芳香族二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用す

ことができる。しかし、ポリカーボネート樹脂を5重量%を越す量を配合すると加水分解性が大きく低下することがあるため注意が必要である。好ましいポリカーボネート樹脂の配合量は、前記の加水分解性と難燃性から、0.1～5重量%未満、好ましくは0.5～3重量%である。また、本発明の特性を損なわない範囲の量であれば、ポリカーボネート樹脂オリゴマーを配合しても良い。

また、前記のポリカーボネート樹脂を配合する際に、酸性磷酸エステルを少量配合することによって、(A)成分とポリカーボネート樹脂のエステル交換防止剤に有用であり、とくに熱変形温度などの低下を防止する。前記の酸性磷酸エステルとは、アルコール類と磷酸との部分エステルのアルキルアシッドホスフェート化合物であるであり、低分子量のものは無色液体、高分子量のものは白色ロウ状、フレーク状固体である。前記の酸性磷酸エステルの具体例としては、限定されるものではないが、モノメチルアシッドホスフェート、モノエチルアシッドホスフェート、モノイソプロピルアシッドホスフェート、モノブチルアシッドホスフェート、モノラウリルアシッドホスフェート、モノステアリルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノベヘニルアシッドホスフェート、ジメチルアシッドホスフェート、ジエチルアシッドホスフェート、ジイソプロピルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジベヘニルアシッドホスフェート、トリメチルアシッドホスフェート、トリエチルアシッドホスフェート、および前記のモノとジの混合物、モノ、ジおよびトリとの混合物や前記化合物の一種以上の混合物であっても良い。好ましく用いられる酸性磷酸エステルとしては、モノおよびジステアリルアシッドホスフェートの混合物などの長鎖アルキルアシッドホスフェート化合物が挙げられ、旭電化社から“アデカスタブ”AX-71の名称で市販され、融点を持つフレーク状固体である。

また、前記の酸性磷酸エステルの配合量は、熱変形温度と機械特性の点から、0.01～0.5重量%が好ましく、特に好ましくは0.02～0.3重量%である。

本発明においては、さらにシリコーン化合物、フェノール樹脂、ホスホニトリ

ル化合物、ポリ磷酸アンモニウム、およびポリ磷酸メラミンなどの難燃性を助ける難燃助剤を配合でき、1種以上で用いられる。また、上記の難燃助剤を配合する場合の配合量は、難燃性と機械特性の点から、1～10重量%が好ましく、特に好ましくは2～7.5重量%である。

上記のシリコーン化合物としては、シリコーン樹脂、シリコーンオイルおよびシリコーンパウダーが挙げられる。

上記のシリコーン樹脂としては、飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基とシロキサンが化学的に結合されたポリオルガノシロキサンが挙げられ、室温で約200～30000000センチポイスの粘度を有するものが好ましいが、上記のシリコーン樹脂である限り、それに限定されるものではなく、製品形状がオイル状、パウダー状およびガム状であっても良く、官能基としてエポキシ基、メタクル基およびアミノ基が導入されていても良く、2種以上のシリコーン樹脂との混合物であっても良い。

また、シリコーンオイルとしては、飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基とシロキサンが化学的に結合されたポリオルガノシロキサンが挙げられ、室温で約0.65～100,000センチストークスの粘度を有するものが好ましいが、上記のシリコーンオイル樹脂である限り、それに限定されるものではなく、製品形状がオイル状、パウダー状およびガム状であっても良く、官能基としてエポキシ基、メタクル基およびアミノ基が導入されていても良く、2種以上のシリコーンオイルあるいはシリコーン樹脂との混合物であっても良い。

また、シリコーンパウダーとしては、上記のシリコーン樹脂および／またはシリコーンオイルに無機充填剤を配合したものが挙げられ、無機充填剤としてはシリカなどが好ましく用いられる。

また、前記のフェノール樹脂としては、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、

非熱反応性であるノボラック型フェノール樹脂またはメラミン変性ノボラック型フェノール樹脂が難燃性、機械特性、経済性の点で好ましい。

また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用でき、必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。また、フェノール系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものなどが用いられる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7~1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは2種以上用いることができる。

また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるような比率で反応槽に仕込み、水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の反応および処理をして得ることができる。

ここで、フェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は1種または2種以上用いることができる。一方、アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて1種または2種以上用いることができる。

フェノール系樹脂の分子量は、特に限定されないが好ましくは数平均分子量で200~2,000であり、特に400~1,500の範囲のものが機械的物性、流動性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール系樹脂の分子量は、テトラヒドラフラン溶液、ポリスチレン標準サンプルを使用することによりゲルパーミエシ

ヨンクロマトグラフィ法で測定できる。

また、前記のホスホニトリル化合物としては、ホスホニトリル線状ポリマー及び／または環状ポリマーを主成分とするホスホニトリル化合物が挙げられ、直鎖状、環状のいずれかあるいは混合物であってもかまわない。前記ホスホニトリル線状ポリマー及び／または環状ポリマーは、著者梶原『ホスファゼン化合物の合成と応用』などに記載されている公知の方法で合成することができ、例えば、りん源として五塩化リンあるいは三塩化リン、窒素源として塩化アンモニウムあるいはアンモニアガスを公知の方法で反応させて（環状物を精製してもよい）、得られた物質をアルコール、フェノールおよびアミン類で置換することで合成することができる。

また、前記のポリ磷酸アンモニウムとしては、ポリ磷酸アンモニウム、メラミン変性ポリ磷酸アンモニウム、およびカルバミルポリ磷酸アンモニウムなどが挙げられ、熱硬化性を示すフェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、およびユリア樹脂などの熱硬化性樹脂などによって被覆されても良く、1種で用いても2種以上で用いても良い。

また、前記のポリ磷酸メラミンとしては、磷酸メラミンやビロ磷酸メラミンなどのポリ磷酸メラミンが挙げられ、1種で用いても2種以上で用いても良い。

本発明においては、さらに本発明組成物の衝撃強度などの韌性を改良する目的でエチレン（共）重合体を配合することができ、かかるエチレン（共）重合体としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなどのエチレン重合体及び／またはエチレン共重合体が挙げられ、上記のエチレン共重合体とは、エチレンおよびそれと共に重合可能なモノマーを共重合して得られるものであり、共重合可能なモノマーとしてはプロピレン、ブテン-1、酢酸ビニル、イソブレン、ブタジエンあるいはアクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸類あるいはこれらのエステル酸類、マレイン酸、フマル酸あるいはイタコニ酸等のジカルボン酸類等が挙げられる。エチレン共重合体は通常公知の方法で製造することが可能である。エチレン共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン、エチレン／ブテン-1、エチレン／酢酸ビニル、エチレン／エチルアクリレート、エチレン／メチルアクリレートおよびエチレン／メタクリル酸エチル

アクリレートなどが挙げられる。また、上記のエチレン（共）重合体に酸無水物あるいはグリシジルメタクリレートをグラフトもしくは共重合された共重合体も好ましく用いられる。これらは一種または二種以上で使用され、上記のエチレン（共）重合体の一種以上と混合して用いても良い。また、エチレン（共）重合体のなかでもポリエチレンに酸無水物あるいはグリシジルメタクリレートがグラフトもしくは重合された共重合体が（A）成分との相溶性が良く好ましく用いられる。また、エチレン（共）重合体を配合する場合の配合量は、得られる組成物の難燃性と衝撃強度の点から、1～10重量%が好ましく、特に好ましくは2～7.5重量%である。

本発明においては、さらに耐加水分解性改良材のフェノキシ樹脂、オキサゾリン化合物、およびカルボジイミド化合物などを配合でき、特にフェノキシ樹脂、が好ましく用いられる。また、上記の耐加水分解性改良材を配合する場合の配合量は、得られる組成物の耐加水分解性と難燃性の点から、0.1～7.5重量%が好ましく、とくに好ましくは0.2～5重量%である。

また、前記のフェノキシ樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とエピクロルヒドリンとを各種の配合割合で反応させることにより得られるフェノキシ樹脂が挙げられる。フェノキシ樹脂の分子量は特に制限はないが、粘度平均分子量が1,000～100,000の範囲のものが好ましい。ここで、芳香族二価フェノール系化合物の例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用することができる。また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、液状などいずれも使用できる。これらのフェノキシ樹脂は必要に応じて1種または2種以上用いることができる。

本発明においては、さらに本発明の組成物が長期間高温にさらされても極めて

良好な耐熱エージング性を与える安定剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤および／またはホスファイト系酸化防止剤を配合でき、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／またはホスファイト系酸化防止剤を配合する場合の配合量は、耐熱エージング性と難燃性の点から、0.1～2重量%が好ましく、特に好ましくは0.2～1重量%である。

また、前記のヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリエチレングリコールーピス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールーピス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンピス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ピスもしくはトリス(3-*t*-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、N,N'-ヘキサメチレンピス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)、N,N'-トリメチレンピス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)などが挙げられる。

また、前記のホスファイト系安定剤との例としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンピス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルオスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、アルキルアリル系ホスファイト、トリアルキルホスファイト、トリアリルホスファイト、ペンタエリスリトール系ホスファイト化合物などが挙げられる。

本発明においては、さらに滑剤を1種以上添加することにより成形時の流動性や離型性を改良することが可能である。かかる滑剤としては、ステアリン酸カルウシム、ステアリン酸バリウムなどの金属石鹼、脂肪酸エステル、脂肪酸エステルの塩(一部を塩にした物も含む)、エチレンピスステアロアマイドなどの脂肪酸

アミド、エチレンジアミンとステアリン酸およびセバシン酸からなる重縮合物あるいはフェニレンジアミンとステアリン酸およびセバシン酸の重縮合物からなる脂肪酸アミド、ポリアルキレンワックス、酸無水物変性ポリアルキレンワックスおよび上記の滑剤とフッ素系樹脂やフッ素系化合物の混合物が挙げられるがこれに限定されるものではない。滑剤を配合する場合の添加量は、0.05～2重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～1重量%である。

本発明においては、さらに、カーボンブラック、酸化チタン、および種々の色の顔料や染料を1種以上配合することにより種々色に樹脂を調色、耐候（光）性、および導電性を改良することも可能であり、配合量は、得られる組成物の機械特性の点から、0.1～3重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%である。

また、前記のカーボンブラックとしては、限定されるものではないが、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、アントラセンブラック、油煙、松煙、および、黒鉛などが挙げられ、平均粒径500nm以下、ジブチルフタレート吸油量50～400cm<sup>3</sup>/100gのカーボンブラックが好ましく用いられ、処理剤として酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、ポリオール、シランカップリング剤などで処理されていても良い。

また、上記の酸化チタンとしては、ルチル形、あるいはアナターゼ形などの結晶形を持ち、平均粒子径5μm以下の酸化チタンが好ましく用いられ、処理剤として酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、ポリオール、シランカップリング剤などで処理されていても良い。また、上記のカーボンブラック、酸化チタン、および種々の色の顔料や染料は、本発明の難燃性樹脂組成物との分散性向上や製造時のハンドリング性の向上のため、種々の熱可塑性樹脂と溶融ブレンドあるいは単にブレンドした混合材料として用いても良い。とくに、前記の熱可塑性樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレートが好ましく用いられる。

本発明においては、さらに本発明以外の公知の非ハロゲン難燃剤を一種以上添加することが可能であり、燃焼時の燃焼時間短縮もしくは燃焼時の発生ガスの低減が期待できる。かかる公知の非ハロゲン難燃剤としては、限定されるものでは

ないが、例えば、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト、硼酸、硼酸カルシウム、硼酸カルシウム水和物、硼酸亜鉛、硼酸亜鉛水和物、水酸化亜鉛、水酸化亜鉛水和物、亜鉛錫水酸化物、亜鉛錫水酸化物水和物、赤リン、加熱膨張黒鉛およびドーソナイトなどが挙げられ、熱硬化性メラミン樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が混合あるいは表面に被覆されても良い。また、カップリング剤、エポキシ化合物、あるいはステアリン酸などの油脂類などが混合あるいは表面に被覆されても良い。

さらに、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品に対して本発明の目的を損なわない範囲で、イオウ系酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、および帯電防止剤などの公知の添加剤を1種以上配合された材料も用いきことができる。

なお、本発明においては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂の添加はさらに難燃性を向上させるために好ましいが、耐トラッキング性、耐加水分解性、金属汚染性が低下する場合があり配合しない方が好ましい。配合する場合は、5重量%を越えないようにすることが好ましい。

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物および成形品は通常公知の方法で製造される。例えば、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂との混合物、(B) ピニル系樹脂、(C) 磷酸エステル、(D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩、および(E) アルカリ土類金属化合物、および必要に応じて(F) エポキシ化合物、ガラス纖維などの纖維強化材、さらに必要に応じて纖維強化材以外の無機充填剤、フッ素系化合物、ポリカーボネート樹脂、種々の難燃助剤、エチレン(共)重合体、耐加水分解性改良材、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および/またはホスファイト系酸化防止剤、およびさらに必要に応じてその他の必要な添加剤、顔料や染料などの着色剤を予備混合して、またはせずに押出機などに供給して十分溶融混練することにより難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が調製される。

上記の予備混合の例として、ドライブレンドするだけでも本発明の効果が発揮できるが、タンブラー、リボンミキサーおよびヘンシェルミキサー等の機械的な

混合装置を用いて混合することが挙げられる。また、繊維強化材は、二軸押出機などの多軸押出機の元込め部とベント部の途中にサイドフィーダーを設置して添加する方法であっても良い。また、液体の添加剤の場合は、二軸押出機などの多軸押出機の元込め部とベント部の途中に液添ノズルを設置してプランジャーポンプを用いて添加する方法や元込め部などから定量ポンプで供給する方法などであっても良い。

また、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造するに際し、限定されるものではないが、例えば“ユニメルト”あるいは“ダルメージ”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸押出機、三軸押出機およびニーダータイプの混練機などを用いることができる。

かくして得られる難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、通常公知の方法で成形することができ、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、シート成形、フィルム成形などによって、あらゆる形状の成形品とすることができます、なかでも射出成形が好適であり、金属部品の一部を直接成形品と一体化させるインサート成形による射出成形方法で得られる成形品であっても良い。

### 実施例

以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ここで%および部とはすべて重量%および重量部をあらわし、参考例の「/」は、共重合を意味する。各特性の測定方法は以下の通りである。

参考例1 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 (以下、PBTと略す)

<A-1>東レPBT-1100S (東レ社製) 固有粘度が0.85 (25°C、オルソクロロフェノール溶媒) のPBTを用いた。

参考例2 (A) ポリエチレンテレフタレート樹脂 (以下、PETと略す)

<A-2>三井PETJ005 (三井ペット樹脂社製) 固有粘度が0.65 (25°C、フェノール/テトラクロロエタンの1:1の混合溶媒) のPETを用いた。

参考例3 (B) ビニル系樹脂

<B-1>アクリロニトリル/スチレン共重合体 (13/87重量%) のアクリ

リロニトリル／スチレン共重合体（以下、ASと略す）を用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.42 dl/gである。

＜B-2＞アクリロニトリル／スチレン共重合体（26/74重量%）のASを用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.45 dl/gである。

＜B-3＞アクリロニトリル／スチレン共重合体（45/55重量%）のASを用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.48 dl/gである。

＜B-4＞アクリロニトリル／スチレン／グリシジルメタクリレート共重合体（25.5/74/0.5重量%）のエポキシ変性ASを用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.53 dl/gである。

＜B-5＞アクリロニトリル／スチレン共重合体（7/93重量%）のASを用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.40 dl/gである。

＜B-6＞アクリロニトリル／スチレン共重合体（55/45重量%）のASを用いた。なお、メチルエチルケトン溶媒、30°Cで測定した極限粘度は0.49 dl/gである。

＜B-7＞ポリスチレン樹脂（以下、PSと略す）（新日鐵化学工業社製“エスチレン”G13）を用いた。

＜B-8＞ポリメタクリル酸メチル樹脂（以下、PMMAと略す）（三菱レイヨン社製“アクリペット”MF）を用いた。

＜B-9＞アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（以下、ABSと略す）、（東レ社製“トヨラック”タイプ100）を用いた。

＜B-10＞コア：シリコーン／アクリル重合体、シェル：メタクリル酸メチル重合体（三菱レイヨン社製“メタブレン”S2001）を用いた。

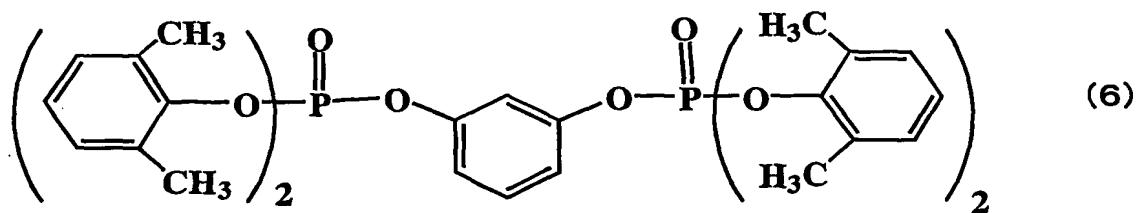
＜B-11＞コア：シリコーン／アクリル重合体、シェル：アクリロニトリル／スチレン重合体（三菱レイヨン社製“メタブレン”SX006）を

用いた。

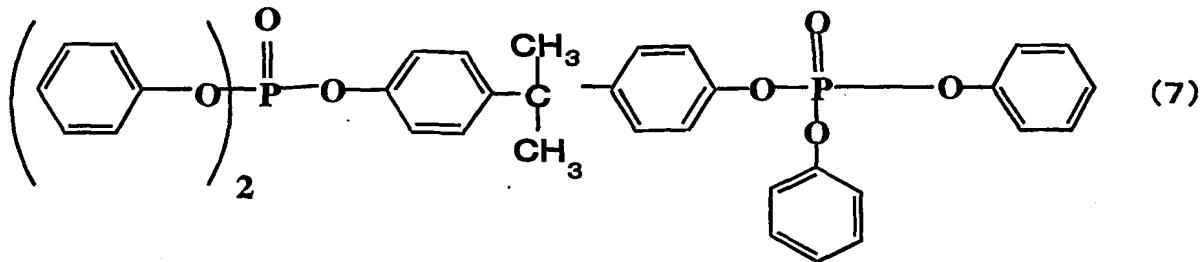
<B-12>コア：シリコーン／アクリル重合体、シェル：メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル重合体（三菱レイヨン社製“メタブレン”KS0205）を用いた。

参考例4 (C) 磷酸エステル

<C-1>下記の(6)式の芳香族磷酸エステル“PX-200”（大八化学社製）を用いた。



<C-2>下記の(7)式の芳香族磷酸エステル“CR741”（大八化学社製）を用いた。



参考例5 (D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩

<D-1>メラミンシアヌレート“MCA”（三菱化学社製）を用いた（以下、MCA塩と略す）。

参考例6 (E) アルカリ土類金属化合物

<E-1>水酸化マグネシウム“キスマ6E”（共和化学工業社製）

<E-2>炭酸カルシウム“KSS1000”（同和カルファイン社製）

参考例7 (F) エポキシ化合物

<F-1>バーサティク酸グリシジルエステル“カージュラーE10”（ジャパンエポキシレジン社製）（以下、単官能グリシジルエステルと略す）

<F-2>バーサティク酸グリシジルエステル“カージュラーE10”（ジャパン

ンエポキシレジン社製) 30重量%とビスフェノールAジグリシジルエーテル“エピコート828”(ジャパンエポキシレジン社製)70重量%の混合物。(以下、単官能グリシジルエステルとジジグリシジルエーテルの混合物と略す)

#### 参考例8 繊維強化材

<G-1>繊維径約10μmのチョップドストランド状のガラス繊維“CS3J948”(日東紡績社製)を用いた(以下、GFと略す)。

#### 参考例9 フッ素系化合物

<H-1>ポリテトラフルオロエチレン“テフロン®6-J”(三井デュポンフロロケミカル社製)を用いた(以下、テフロンと略す)。

#### 参考例10 シリコーン化合物

<I-1>シリコーンパウダー“DC4-7105”(東レ・ダウコーニングシリコーン社製)を使用した。

#### 参考例11 フェノール樹脂

<I-2>ノボラック型フェノール樹脂“スミライトレジン”PR53195(住友デュレズ社製)を使用した。

#### 参考例12 ホスホニトリル化合物

<I-3>ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(環状3量体)とフェノールをトリエチルアミンの存在下、THF中で反応させた。得られた反応液を蒸発・乾固させ、水で洗浄して塩を除去した。収率95%。このようにして得られたホスホニトリル環状ポリマーをアセトンにより再結晶精製し使用した。なお、数平均重合度nに変化はなくn=3であった。

#### 参考例13 エチレン共重合体

<J-1>エチレンエチルアクリート共重合体“A-709”(三井デュポンフリケミカル社製)を使用した。

#### 参考例14 耐加水分解性改良材

<K-1>フェノキシ樹脂“フェノトート”YP-50(東都化成工業社製)を用いた。

参考例 15 ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／またはホスファイト系酸化防止剤

<L-1>ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]のヒンダードフェノール系酸化防止剤“IR-1010”(日本チバガイギー社製)

<L-2>ペンタエリスリトール系ホスファイト化合物のホスファイト系酸化防止剤“Mark PEP-36”(旭電化社製)

参考例 16 ポリカーボネート樹脂“ユーピロン”S-3000(三菱エンジニアリングプラスチックス社製)(以下、PCと略す)。

参考例 17 ポリフェニレンエーテル樹脂“YPX-100L”(三菱エンジニアリングプラスチックス社製)(以下、PPEと略す)。

参考例 18 ポリフェニレンスルフィド“トレリナ”M2588(東レ社製)(以下、PPSと略す)。

実施例 1～32、比較例 1～15

スクリュ径 30 mm、L/D 3.5 の同方向回転ベント付き 2 軸押出機(日本製鋼所製、TEX-30α)を用いて、(A) PBT、PET、(B) ビニル系樹脂、(C) 磷酸エステル、(D) MC 塩、および<E>アルカリ土類金属化合物、およびその他の添加剤<F>、<G>、<H>、<I>、<J>、<K>、および<L>等を表 1～表 5 に示した配合組成で混合し、元込め部から添加した。また、<G>の GF を配合した例においては元込め部とベント部の途中にサイドフィーダーを設置して GF を添加した他は上記と同じ方法で表 1 に示す添加量の配合物を元込め部から添加した。なお、混練温度 270 °C、スクリュ回転 150 rpm の押出条件で溶融混合を行い、ストランド状に吐出し、冷却バスを通し、ストラップカッターによりペレット化した。

得られたペレットを乾燥後、次いで射出成形機により、それぞれの試験片を成形し、次の条件で物性を測定し、表 1～表 5 にその結果を示した。

(1) 難燃性

東芝機械製 IS55EPN 射出成形機を用いて、成形温度 260 °C、金型温度

70°Cの条件で難燃性評価用試験片の射出成形を行い、UL94垂直試験に定められている評価基準に従い、難燃性を評価した。難燃性はV-0>V-1>V-2の順に低下ランク付けされる。また、試験片の厚みは1/32インチ(約0.79mm、以下約0.8mmと略す)厚みと1/64インチ(約0.40mm、以下約0.4mmと略す)厚みを用い、厚みが薄いほど難燃性は厳しい判定となる。また、燃焼性に劣り上記のV-2に達せず、上記の難燃性ランクに該当しなかった材料は規格外とした。

#### (2) 引張強度

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度260°C、金型温度70°Cの条件で3mm厚みのASTM1号ダンベルの射出成形を行い、ASTM D638に従い、引張強度を測定した。

#### (3) 加水分解性

前記の3mm厚みのASTM1号ダンベル片を温度121°C、湿度100%RHの条件のタバイ社製プレッシャクッカー試験機TPC-411に100時間湿熱処理した後、前記と同様に引張強度を測定し、測定値は未処理品の引張強度で割った値の百分率である引張強度保持率(%)で示した。

#### (4) 耐トラッキング性

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度260°C、金型温度70°Cの条件で射出成形された80mm×80mm×厚み3mmの角板を試料とし、IEC Publication 112規格に示されている試験方法に従い、電解質液として0.1%塩化アンモニウム水溶液を30±5秒毎に滴下していき、破壊に至るまでの電解質液滴下数と印加電圧をプロットして50滴で破壊する印加電圧をグラフから読みとり、この数値を相対トラッキング指数(V)とした。

#### (5) 金属汚染性

約10gのペレットを共栓付き100cc三角フラスコに投入し、約5×10mm×厚み0.5mmの銀板を上部に綿糸で吊り下げ共栓をし、さらに共栓部分にシールテープを巻いた。その後、120°Cに温調されたタバイ社製熱風乾燥機“High Temp Oven”PVH210に投入し、100時間熱処理した。

処理後の銀板の表面上のP原子の分析をSEM(日立製反射型電子顕微鏡“S

— 2 0 0 0 A 形") — X M A (堀場製作所製エネルギー分散形 X 線分析装置) で行った。ここで、S E M — X M A で P 原子が検出されるということは、銀板表面にリン化合物が存在することを意味し、未検出の場合は銀原子のピークのみ検出される。

0 : P 原子、未検出

1 : 銀原子のピーク高さに対し、1/10 以下の高さの P 原子ピークが検出される。

2 : 銀原子のピーク高さに対し、2/10 以下の高さの P 原子ピークが検出される。

3 : 銀原子のピーク高さに対し、3/10 以下の高さの P 原子ピークが検出される。

5 : 銀原子のピーク高さに対し、5/10 以下の高さの P 原子ピークが検出される。

10 : 銀原子のピーク高さより、P 原子ピークが大きく検出される。

#### (6) アイソット衝撃

東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用いて、成形温度 2 6 0 °C、金型温度 7 0 °C の条件で 3 mm 厚みのアイソット衝撃試験片の射出成形品を得た。

A S T M D 2 5 6 に準じて V ノッチ付きアイソット衝撃強度を測定した。

#### (7) 耐熱性

東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用いて、成形温度 2 6 0 °C、金型温度 7 0 °C の条件で 3 mm 厚みの A S T M 1 号ダンベルの射出成形を行い、17 5 °C に温調されたタバイ社製熱風乾燥機 "H i g h T e m p O v e n" P V H 2 1 0 に 2 0 0 時間投入後、引張強度を測定し、測定値は未処理品の引張強度で割った値の百分率である引張強度保持率 (%) で示した。

表 1

組成物	配合量	実施例												
<A-1>PBT	%	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
<B-1>AS	"	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<B-2>AS	"	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
<B-3>AS	"	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<B-4>エポキシ変性AS	"	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<B-5>AS	"	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<B-6>AS	"	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-
<B-7>PS	"	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
<B-8>PMMA	"	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-
<B-9>ABS	"	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-
<B-10>多層構造体	"	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-
<B-11>多層構造体	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
<B-12>多層構造体	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-
<C-1>磷酸エステル	"	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	-
<C-2>磷酸エステル	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
<D-1>MC塗	"	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
<E-1>水酸化マグネシウム	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
<E-2>炭酸カルシウム	"	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
<G-1>GF	"	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
物性	単位													
難燃性 (約0.8mm厚み)	ラック	V-0												
引張強度	MPa	129	131	135	124	112	116	114	112	112	123	118	128	
加水分解性(引張強度保持率)	%	51	58	61	63	53	48	43	41	40	51	44	55	
耐トラッキング性	V	650	650	650	625	625	650	650	550	550	600	600	600	
金属汚染性	ラック	0	0	0	0	1	1	2	2	2	1	2	0	

表 2

組成物	配合量	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 14	比較例 4	実施例 15	比較例 5	実施例 16	比較例 6
<A-1>PBT	%	35	27	35	20	13	27	27	27	27
<B-2>AS	"	-	8	-	15	22	8	8	8	8
<C-1>磷酸エスチル	"	12	12	12	12	12	17	22	5	-
<D-1>MCC塩	"	18	18	18	18	18	13	8	25	33
<E-2>炭酸カルシウム	"	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<G-1>GF	"	35	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	31.5
射出成形時の状況		-	-	-	-	-	-	-	-	成形品 得られず
物性	単位									
難燃性 (約0.8mm厚み)	ランク	V-0	V-0	V-1	規格外	V-0	V-0	V-0	V-0	-
引張強度	MPa	121	125	122	133	124	118	103	108	-
加水分解性(引張強度保持率)	%	7	24	22	54	30	45	11	52	-
耐トラッキング性	V	375	625	375	650	550	600	650	650	-
金属汚染性	ランク	10	1	5	0	0	0	5	0	-

表 3

組成物	配合量	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
<A-1>PBT	%	27	18	19	20	7	8	9	10
<B-2>AS	"	8	8	8	8	8	8	—	—
<C-1>磷酸エステル	"	12	12	10	10	12	12	12	12
<D-1>MC塩	"	18	18	18	13	18	18	18	18
<E-2>炭酸カルシウム	"	3	4	2	2.9	6	10	3	3
<G-1>GF	"	32	31	35	34.5	29	25	32	32
PC	"	—	—	—	—	—	8	—	—
PPE	"	—	—	—	—	—	—	8	—
PPS	"	—	—	—	—	—	—	—	8
磷酸エステルとアルカリ土類金属塩の配合比率		(5)式	(5)式	(5)式	(5)式	(5)式	(5)式	—	—
物性	単位	範囲内	範囲外	範囲内	範囲外	範囲外	範囲外	—	—
難燃性 (約0.8mm厚み)	ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
引張強度	MPa	124	116	104	118	116	104	118	113
加水分解性(引張強度保持率)	%	48	33	47	34	21	8	14	25
耐トラッキング性	V	650	575	650	600	575	650	450	375
金属汚染性	ランク	0	0	0	0	1	3	3	3

表 4

組成物	配合量	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例 15
		21	22	12	13	23	24	14	25	0	0	
<A-1>PBT	%	27	27	35	27	21	6	—	59	74	—	—
<A-2>PET	"	—	—	—	—	6	21	27	—	—	—	—
<B-2>AS	"	8	8	—	8	8	8	8	5	8	—	—
<C-2>燐酸エステル	"	12	12	12	12	12	12	12	13	7	—	—
<D-1>MC塩	"	18	18	18	18	18	18	18	22	10	—	—
<E-2>炭酸カルシウム	"	0.5	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<F-1>单官能グリジルエステル	"	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
<F-2>单官能グリジルエステル ヒジカルエーテルの混合物	"	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<G-1>GF	"	34	34	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
<F-1>テフロン	"	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5
射出成形時の状況	—	—	—	—	—	—	—	—	成形品 得られず	—	—	—
物性	単位	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
難燃性 ( 約0.8mm厚み)	ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	規格外	—	—
引張強度	MPa	128	128	120	123	124	121	121	61	63	—	—
加水分解性(引張強度保持率)	%	81	78	26	38	52	50	50	56	59	—	—
耐トラッキング性	V	650	625	375	600	700	750	750	600	350	—	—
金属汚染性	ランク	0	0	10	5	0	0	0	0	0	0	0

表 5

組成物	配合量	実施例							
<A-1>PBT	%	27	27	26	26	26	26	26	27
<B-2>AS	"	8	-	8	8	8	8	8	8
<B-11>多層構造体	"	-	8	-	-	-	-	-	-
<C-1>燐酸エステル	"	12	12	12	12	12	12	12	12
<D-1>MC塩	"	18	18	18	18	18	18	18	18
<E-2>炭酸カルシウム	"	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<G-1>GF	"	34.5	34.5	33.5	33.5	33.5	33.5	33.5	34.3
<I-1>シリコン	"	-	-	2	-	-	-	-	-
<I-2>フェノール樹脂	"	-	-	-	2	-	-	-	-
<I-3>ホスホトリル化合物	"	-	-	-	-	2	-	-	-
<J-1>エチレン共重合体	"	-	-	-	-	-	2	-	-
<K-1>フェノキシ樹脂	"	-	-	-	-	-	-	2	-
<L-1>ビンダートフェノール系酸化防止剤	"	-	-	-	-	-	-	-	0.2
<L-2>ホスファイト系酸化防止剤	"	-	-	-	-	-	-	-	0.1
物性	単位								
難燃性( 約0.8mm厚み)	ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
引張強度	MPa	131	123	121	122	120	122	132	130
加水分解性(引張強度保持率)	%	58	51	50	52	50	63	58	56
耐トラッキング性	V	650	600	625	575	625	700	625	650
金属汚染性	ランク	0	0	0	0	0	0	0	0
アイソット衝撃	J/m	85	115	-	-	-	104	-	-
耐熱性 (引張強度保持率)	%	42	41	-	-	-	-	61	65

表2の比較例1～比較例3の(B)ビニル樹脂、(E)アルカリ土類金属化合物を未配合もしくはどちらかが未配合の場合は、加水分解性と金属汚染に劣り、

(B)ビニル樹脂を配合していない比較例1と比較例3は、さらに耐トラッキング性にも劣っていた。このことから、(A)PBT、(C)磷酸エステル、および(D)MC塩からなる組成物は、加水分解性、金属汚染および耐トラッキング性に課題を持つ組成物であることが明らかになった。

表1には、(A)PBT、(B)ビニル樹脂、(C)磷酸エステル、(D)MC塩、および(E)アルカリ土類金属化合物の成分からなる本発明組成物の難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性の効果について示した。

表1の実施例1～実施例13から、本発明組成物は高度な難燃性を維持しながら難燃性、加水分解性、耐トラッキング性および金属汚染性に優れ、比較例1～比較例3の課題を解決し、大きな効果があると言える。

また、実施例1～実施例9から、(B)ビニル樹脂としてアクリロニトリルを10wt%以上50wt%未満含有するASを配合した実施例2～実施例4はとくに加水分解性と金属汚染性に優れていた。その中でも、エポキシ変性ASを配合した実施例4はとくに加水分解性に優れていた。

また、実施例10～実施例12から、(B)ビニル樹脂を外層のシェル層に持つ多層構造体においても同様な効果認められ、その中ではASを外層のシェル層に持つ実施例11がとくに加水分解性と金属汚染性に優れていた。

表2には、(B)ビニル樹脂、(C)磷酸エステル、および(D)MC塩の配合量と難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性の効果について示した。

実施例14、比較例4から、20%を越す(B)ビニル樹脂の配合量の場合は、難燃性と加水分解性が大きく低下した。

実施例15、比較例5から、20%を越す(C)磷酸エステルの配合量の場合は、加水分解性と金属汚染性が大きく低下した。

実施例16、比較例6から、30%を越す(D)MC塩の配合量の場合は、射出成形時の流動性に劣り、所定寸法の成形品を得ることができなかった。

表3には、(E)アルカリ土類金属化合物の配合量、および(C)磷酸エステル

と (E) アルカリ土類金属化合物の配合比率に対する、難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性の効果について示した。さらには、(B) ビニル樹脂に替えて P C、P P O、および P P S を配合した場合の難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性の効果について示した。

実施例 1 7～実施例 1 8、比較例 7～比較例 8 から、5 % を越す (E) アルカリ土類金属化合物を配合した組成物は、加水分解性と金属汚染性が大きく低下した。また、実施例 1 7～実施例 2 0、比較例 7～比較例 8 から、(C) 磷酸エステルと (E) アルカリ土類金属化合物の配合比率が (5) 式の範囲内にある組成物がさらに好ましい加水分解性と金属汚染性を示した。

ここで、本発明で配合するアルカリ土類金属化合物部物の炭酸カルシウムなどは剛性、寸法安定性向上等のために無機充填剤としてプラスチックに一般に配合されることがある。しかし、その配合量は通常充填材としての効果をそうするために 5 % より多く、通常は 10～30 % であることが多い。つまり、本発明では、一般の無機充填剤として配合される量では本発明の効果がなく、5 % 以下の配合量、好ましくは (5) 式の範囲内の炭酸カルシウムを配合することによって、本発明の加水分解性と金属汚染性効果が発現するものである。

また、比較例 9～比較例 1 1 から、(B) ビニル樹脂に替えて P C、P P E、および P P S を配合した組成物は、難燃性には優れているものの、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性に劣る組成物であった。したがって、(B) ビニル樹脂を配合することによって、本発明の効果が得られると言える。

表 4 は、(F) のエポキシ化合物の効果、(A) 成分として P B T と P E T の混合物を用いた場合の効果、(A) 成分の配合量、およびガラス繊維を配合しない非強化樹脂の組成物について難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性の効果について示した。

実施例 2 1、実施例 2 2、と実施例 2 の比較から、本発明組成物に (F) のエポキシ化合物を配合することによって、加水分解性が大幅に向上した。また、比較例 1 2 と比較例 1 3 から、(B) ビニル系樹脂と (E) アルカリ土類金属化合物、あるいは (E) アルカリ土類金属化合物が配合されていない場合は、加水分解性の効果が少ないばかりか金属汚染性に劣る組成物であった。

実施例 23～実施例 24 から、PBT と PET の混合物を用いた場合も、難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性に優れた組成物が得られると言える。とくに、実施例 2 の PET を混合していない組成物と比較すると

(A) PBT と PET の混合物を用いた場合は、700V を越す耐トラッキング性が得られ、(A) PBT と PET の混合物を用いた場合は、耐トラッキング性をさらに向上させる効果があると言える。

しかし、PBT を全く混合しない PET だけを用いた比較例 14 は、射出成形時の金型内での固化速度が遅く所定の寸法の成形品が得られなかった。

実施例 25 と比較例 15 の比較から、ガラス繊維を配合しない非強化樹脂においても難燃性、加水分解性、耐トラッキング性、および金属汚染性に優れた組成物が得られると言える。しかし、比較例 15 から、(A) 成分の量が 70% を越すと難燃性が得られない。

表 5 には、難燃助剤、エチレン（共）重合体、加水分解改良剤および酸化防止剤の効果を示した。

実施例 26～実施例 28 から、難燃助剤のシリコーン、フェノール樹脂、およびホスホニトリル化合物をさらに配合した組成物は、約 0.4 mm 厚みの試験片においてもその他の物性を維持しながら、高度な難燃性を示した。

実施例 29 と実施例 2 の比較から、エチレン（共）重合体をさらに配合した組成物は、難燃性がやや低下したものの、その他の物性を維持しながら、高い衝撃強度を示した。ここで、実施例 11 の (B) 成分に多層構造体を配合した組成物はさらに高い衝撃強度を示し、多層構造体の配合は衝撃強度の改良にも効果があると言える。

実施例 30 は加水分解性改良剤としてフェノキシ樹脂を配合し、加水分解性に効果が認められた。ただし、実施例 21 のエポキシ化合物と比較するとその効果は劣る。しかし、高度な難燃性が得られ、難燃助剤効果があると言える。

実施例 31～実施例 32 と実施例 2 の比較から、酸化防止剤をさらに配合した組成物は、その他の物性を維持しながら、高い耐熱性を示し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤を併用した方が好ましい結果が得られた。

## 産業上の利用可能性

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品は、環境に及ぼす影響が少ないとされる非ハロゲン系難燃剤を用い、機器内部の電気火炎に対する安全性、成形品自体の火災に対し、高度な難燃性を有しているため、電気・電子部品、機械機構部品、および自動車部品に有用である。具体的には、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランス、複写機やプリンターの定着機用成形品、一般家庭電化製品、OA機器などのハウジング、コイルボビン、コネクター、リレー、ディスクドライブシャーシー、トランス、スイッチ部品、コンセント部品、モーター部品、ソケット、プラグ、コンデンサー、各種ケース類、抵抗器、金属端子や導線が組み込まれる電気・電子部品、コンピューター関連部品、音響部品、レーザーディスクなどの音声部品、照明部品、電信・電話機器関連部品、エアコン部品、VTRやテレビなどの家電部品、複写機用部品、ファクシミリ用部品、光学機器用部品、自動車点火装置部品、自動車用コネクター、および各種自動車用電装部品などが挙げられる。

本発明においては、特に難燃性、加水分解性、および金属汚染に対し、優れた性能を有する信頼性の高い成形品が得られることから、リレー、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランス、複写機やプリンターの定着機用成形品などの電気・電子部品にとりわけ有用である。

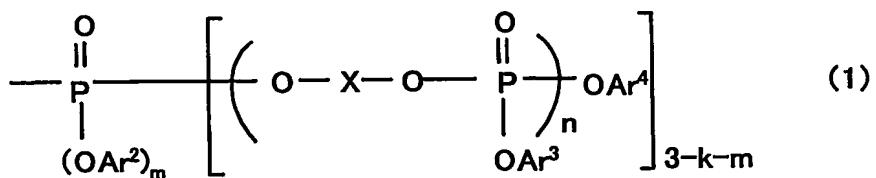
さらには、高電圧化で用いられる成形品あるいは高電圧のかかる部品は、炭化が進み発火に至るトラッキング現象が懸念されるが、本発明においては、相対トラッキング指数が400V以上の性能を併せ持つ成形品が得られることから、前記のブレーカー、電磁開閉器、および複写機やプリンターの定着機用成形品としてとりわけ有用である。

## 請 求 の 範 囲

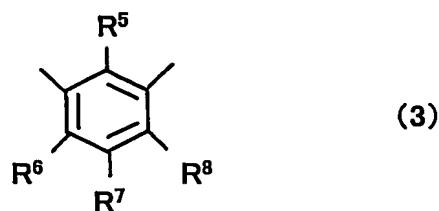
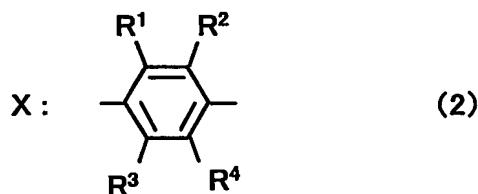
1. (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物 20～70 重量%、(B) ピニル系樹脂 1～20 重量%、(C) 磷酸エステル 1～20 重量%、(D) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩 1～30 重量%、および(E) アルカリ土類金属化合物 0.1～5 重量%を配合してなる難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
2. 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂の混合物を構成するポリブチレンテレフタレート樹脂が 5～95 重量%、ポリエチレンテレフタレート樹脂が 95～5 重量%であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
3. 前記 (B) ピニル系樹脂が、アクリロニトリルを 10 wt %以上 50 wt % 未満含有するアクリロニトリル／スチレン共重合体である請求の範囲第 1～2 項のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
4. 前記 (E) アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム、カルシウム、およびバリウムから選択された一種以上のアルカリ土類金属を有する化合物である請求の範囲第 1～3 項のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
5. 前記 (E) アルカリ土類金属化合物が、水酸化マグネシウムおよび／または炭酸カルシウムである請求の範囲第 1～4 項のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
6. さらに、(F) エポキシ化合物を 0.05～5 重量%配合してなることを特徴とする請求の範囲第 1～5 項のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
7. 前記 (F) エポキシ化合物がエポキシ当量 500 以下のグリシジルエステル化合物および／またはグリシジルエーテル化合物を含むエポキシ化合物である請求の範囲第 6 項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
8. 前記 (F) エポキシ化合物がエポキシ当量 500 以下の单官能のグリシジル

エステル化合物を含むエポキシ化合物である請求の範囲第6項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

9. 前記(C) 磷酸エステルが下記(1)式で示される芳香族磷酸エステルである請求の範囲第1~8項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。



(上式において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は、同一または相異なる、ハロゲンを含有しない芳香族基を表す。また、Xは下記の(2)~(4)式から選択される構造を示し、下記(2)~(4)式中、 $\text{R}^1$ ~ $\text{R}^8$ は同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、Yは直接結合、O、S、 $\text{SO}_2$ 、C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CHPh}$ を表し、Phはフェニル基を表す。また、(1)式のnは重合度を示し、0以上の整数である。また、(1)式のk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつ( $k+m$ )は0以上2以下の整数である。)





10. 前記 (B) ビニル系樹脂が、エポキシ基含有ビニル系単量体あるいは不飽和酸無水物をグラフトまたは共重合せしめたビニル系樹脂、またはエポキシ化剤でエポキシ化されたビニル系樹脂である請求の範囲第1～9項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

11. 前記 (B) ビニル系樹脂が、グリシジルメタクリレートを共重合せしめたアクリロニトリルを10wt%以上50wt%未満含有するアクリロニトリル／スチレン共重合体である請求の範囲第1～10項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

12. 前記 (B) ビニル系樹脂が最内層(コア層)とそれを覆う外層(シェル層)からなる多層構造体の外層(シェル層)を構成している多層構造体である請求の範囲第1～11項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

13. 前記 (C) 磷酸エステルと (E) アルカリ土類金属化合物の配合比率が下記(5)式の範囲内である請求の範囲第1～12項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

$$\frac{W_p}{M} \times N_p \times 0.03 \leq \frac{W_a}{M_a} \times 2 \leq \frac{W_p}{M} \times N_p \times 0.6 \quad (5)$$

(上式において、W<sub>p</sub>は(C) 磷酸エステルの配合量(重量%)、Mは(C) 磷酸エステルの分子量、N<sub>p</sub>は(C) 磷酸エステルの磷酸エステル結合数、W<sub>a</sub>は(E) アルカリ土類金属化合物の配合量(重量%)、M<sub>a</sub>は(E) アルカリ土類金属化合物の分子量である。)

14. 相対トラッキング指数が400V以上である請求の範囲第1～13項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

15. 請求の範囲第1～13項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレ

ート樹脂組成物を成形した、機械機構部品、電気電子部品または自動車部品に用いられる成形品。

16. 請求の範囲第1～13項のいずれか記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を成形した、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランス、複写機またはプリンターの定着機に用いられる成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09852

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02, C08K3/22, C08K3/26, C08K5/1515, C08K5/3492,  
C08K5/523

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-120881 A (Kaneka Corp.), 12 May, 1998 (12.05.98), Column 1, lines 2 to 36; column 5, lines 10 to 20; column 11, lines 21 to 26; column 13, line 43 to column 14, line 2 (Family: none)	1-10, 13-16 11, 12
Y A	JP 2000-212412 A (Kaneka Corp.), 02 August, 2000 (02.08.00), Column 1, lines 9 to 29; column 3, lines 34 to 49; column 6, lines 10 to 14; column 7, lines 13 to 19 (Family: none)	1-10, 13-16 11, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 November, 2002 (13.11.02)

Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L 67/02, C08K 3/22, C08K 3/26,  
C08K 5/1515, C08K 5/3492, C08K 5/523

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L 67/00- 67/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-120881 A (鐘淵化学工業株式会社) 1998. 05. 12、第1欄第2-36行、第5欄第10-20 行、第11欄第21-26行、第13欄第43行-第14欄第2行 (ファミリーなし)	1-10、 13-16
A	JP 2000-212412 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 08. 02、第1欄第9-29行、第3欄第34-49 行、第6欄第10-14行、第7欄第13-19行 (ファミリーな し)	11、12
Y		1-10、 13-16
A		11、12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13. 11. 02

## 国際調査報告の発送日

26.11.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

森川 聰

4J 9268



電話番号 03-3581-1101 内線 3456